

- 1 -

Zusammensetzung für ein Brandschutzmittel für Werkstoffe und Verfahren zum Brandschutz

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Zusammensetzungen für
5 Brandschutzmittel für Werkstoffe, Verfahren zur Behandlung von Werkstoffen für
den Brandschutz sowie die Verwendung von Zusammensetzungen als
Brandschutzmittel. Genauer betrifft die vorliegende Erfindung
Zusammensetzungen für ein Brandschutzmittel, wie ein Brandschutzanstrich, für
Werkstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass als Inhaltsstoffe keramisierende
10 Additive und Volumenbildner enthalten sind.

Stand der Technik

Der Schutz von Werkstoffen und Bauteilen im Brandfall vor
15 Temperatureinwirkung ist ein übliches Verfahren im Rahmen des baulichen
Brandschutzes.

Grundsätzlich stehen dazu drei bekannte Möglichkeiten zur Verfügung. Werkstoff
und Bauteile können durch nicht brennbare Werkstoffe, wie Gipsfaser- oder
20 Gipskartonplatten beplankt oder eingehaust werden, um im Brandfall den
Temperaturzutritt zum Bauteil zu verzögern. Dieser Lösungsweg wird in der
Regel im Stahl- und Holzbau angewendet. Die zweite Möglichkeit ist das
Aufbringen von Schutzanstrichen, die sich im Brandfall ausdehnen und einen
physikalischen Temperaturschutz bewirken.

25

Die US 4,965,296 beschreibt ein flammhemmendes Material, das sich aus einem
flammhemmenden Beschichtungsmaterial und einem elektrisch leitfähigen

- 2 -

Material zusammensetzt. Das flammhemmende Beschichtungsmaterial besteht dabei aus schaum- und kohlenstoffbildenden Substanzen, einer gaserzeugenden Verbindung, einem filmbildenden Bindemittel und entsprechenden Lösungsmitteln. Fakultativ können übliche weitere Inhaltsstoffe anwesend sein.

5 In der US 4,879,320 wird eine ähnliche, flammhemmende Zusammensetzung beschrieben, der jedoch anstelle eines leitfähigen Materials ein keramisches Fasermaterial zugesetzt ist. Die US 5,225,464 beschreibt eine wässrige Intumeszenz-Formulierung auf Basis eines Reaktionsproduktes aus Phosphorsäure, Melamin und Monoammoniumphosphat, die mit Pentaerythritol,
10 chlorierten Kohlenwasserstoffen und weiteren Verbindungen, insbesondere Polyvinylacetat, ein verbessertes Intumeszenzbeschichtungsmaterial liefern soll. Die DE 42 18 184 A1 beschreibt ein wässriges Bindemittelgemisch, bestehend aus einer wässrigen Lösung und/oder Dispersion einer Kombination aus a) mindestens einem in Gegenwart der Komponente b) in Wasser löslichen und/oder
15 dispergierbaren Urethangruppen aufweisenden NCO-Vorpolymer mit blockierten Isocyanatgruppen und b) einer Polyamin-Komponente, bestehend aus mindestens einem (cyclo)aliphatischen Polyamin mit mindestens zwei primären und/oder sekundären Aminogruppen. Die DE 43 43 668 beschreibt aufblähbare, flammhemmende Überzugsmassen, bestehend mindestens aus:

- 20 4 bis 25 Gew.-% eines filmbildenden Bindemittels
10 bis 40 Gew.-% Ammoniumpolyphosphat
8 bis 40 Gew.-% mindestens einer bei Hitzeeinwirkung carbonisierenden Substanz
6 bis 25 Gew.-% eines Treibmittels
25 0 bis 51 Gew.-% Dispergiermittel und
0 bis 25 Gew.-% Füllstoffe.

In der DE 199 09 387 A1 wird eine dämmschichtbildende Brandschutzbeschichtung auf Basis von im Brandfall schaum-schichtbildenden
30 und kohlenstoffbildenden Substanzen, filmbildenden Bindemitteln, Treibmitteln und üblichen Hilfs- und Zusatzstoffen, beschrieben, dadurch gekennzeichnet,

- 3 -

dass sie als Treibmittel Melaminpolyphosphat enthält. Die in dieser Schrift beschriebene dämmschichtbildende Brandschutzbeschichtung ist insbesondere unter tropischen Bedingungen (bis 100 % relative Luftfeuchte, ca. 75 °C) stabil, d.h. sie setzt nur extrem wenig NH_3 frei.

5

Den genannten Stand der Technik gemeinsam ist, dass sie die Entzündung brennbarer Substrate nicht verhindern können. Vorrangig werden sie daher verwendet, um die Feuerwiderstandsdauer, also den Zeitraum zwischen Brandbeginn und strukturellem Versagen von Bauteilen, zu erhöhen. Hier haben
10 sie eine gewisse Bedeutung bei der Beschichtung von Stahl erlangt, der ungeschützt nur eine geringer Feuerwiderstandsdauer besitzt. Die Bedeutung bei der Beschichtung von Holz ist vergleichsweise geringer. Eine Einstufung derartig beschichteter Hölzer in die Baustoffklasse B1 nach DIN 4102 ist erzielbar. Die beschriebenen Beschichtungen bilden einen leichten Kohlenstoffschaum aus, der
15 äußeren Kräften kaum Widerstand entgegensetzen kann.

Ein weiterer entscheidender Nachteil der verfügbaren Kohlenstoffschaumbildner sind die einschränkenden Gebrauchseigenschaften deartiger Anstriche. So sind herkömmliche Brandschutzanstriche ausschließlich für die Verwendung im
20 Trockenen zugelassen. Sie verfügen über keine ausreichende Dauerhaftigkeit unter klimatischer Belastung, werden durch Feuchtigkeit angelöst und sind zu weich, um auf Fußböden oder vergleichbaren Bauteilen verwendet werden zu können.

25 Die dritte Möglichkeit ist die Zugabe von Flammenschutzmitteln, die vorwiegend zur Brandschutzausrüstung von Kunststoffen und teilweise für Holz- und Papierwerkstoffe eingesetzt werden. Flammenschutzmittel sind chemische Substanzen, die entweder die Entflammbarkeit und/oder die Brennbarkeit vermindern oder die Feuerwiderstandsdauer des Werkstoffs oder des Bauteils
30 erhöhen. Dies ist durch folgende chemische und/oder physikalische Prozesse zu erreichen:

- Reduzierung der Wärmezufuhr durch das Hinzufügen von Stoffen, die sich in einem stark endothermen Prozess zersetzen und dabei nicht brennbare Gase erzeugen, die zusätzlich die Flammen eindämmen (z.B. Aluminium-,
5 Magnesiumhydroxid). Energieverbrauchende Brandschutzmittel;
- Ersticken der Flammen durch Entwicklung chemischer Substanzen, die die H- und OH-Radikale binden. Feuererstickende Brandschutzmittel;
- Begrenzung des Wärmeflusses durch Schaffung einer isolierenden Schicht an der Oberfläche. Verkohlungsfördernde, sperrschicht- und
10 dämmschichtbildende Brandschutzmittel.

Im Allgemeinen werden heutige Brandschutzmittel nach mehreren dieser Prinzipien funktionieren.

- 15 Schließlich beschreibt die EP 878 520 eine Zusammensetzung für hochtemperaturfeste pyrolitisch keramisierende Beschichtungen. Diese dort beschriebenen Zusammensetzungen führen zu keramisierenden Beschichtungen, die sich auf dem Werkstoff ausbilden. Allerdings sind die dabei ausgebildeten Schichten nicht ausreichend, um den Anforderungen in Bezug auf die
20 Brandschutzanforderungen, z.B. im Holzbereich zu erfüllen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, eine Zusammensetzung bereitzustellen, die die oben genannten Nachteile überwindet und insbesondere den Zeitraum der Schutzwirkung verlängert, dabei aber auch den anderen
25 Anforderungen, die sich bei den jeweiligen Anwendungsgebieten ergeben, genügen. z.B. sind dies bei der Verwendung auf dem Werkstoff Holz in der Innenanwendung im Wesentlichen: Transparenz, Kratz- und Abriebfestigkeit, Feuchtebeständigkeit, Lichtechtheit, Umweltverträglichkeit und andere. In der Außenanwendung sind hingegen folgende Eigenschaften erforderlich:
30 Außenbewitterungsstabilität, geringe Verschmutzung, Feuchteschutzwirkung, UV-Schutz, Dehnbarkeit.

Beschreibung der Erfindung

Die vorliegende Erfindung ist somit gerichtet auf eine Zusammensetzung für ein Brandschutzmittel für Werkstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass als Inhaltsstoffe keramisierende Additive und Volumenbildner enthalten sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegen die keramisierenden Additive dabei in Pulverform vor.

Bevorzugt enthalten die keramisierenden Additive mindestens zwei der Verbindungen von Dinatriumtetraborat, z. B. Borax, Ammoniumpentaborat, TiO_2 , B_2O_3 und SiO_2 . Weitere erfindungsgemäß verwendbare keramisierende Additive (im Folgenden auch als Glas- oder Keramikbildner bezeichnet) umfassen KAISO_4 , Ammoniumpentaborat, Na_2CO_3 , CaO , SiC . Insbesondere bevorzugt ist eine Kombination von Ammoniumpentaborat und Dinatriumtetraborat.

Weiterhin enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung für ein Brandschutzmittel für Werkstoffe einen Volumenbildner. In der vorliegenden Anmeldung werden unter Volumenbildner Mittel verstanden, die als Treibmittel wirken und bei Erwärmung das Volumen der durch das Brandschutzmittel gebildeten Schicht erhöht. Bevorzugt erfolgt dabei eine Volumenvergrößerung um mindestens 500 %, bevorzugter um mindestens 1000 %, wie um mindestens 4000 % und mehr, wenn das Brandschutzmittel einer Erwärmung ausgesetzt wird. Die Erwärmung muss dabei z.B. mindestens 100 °C betragen. Volumenbildner schließen Gasbildner, die gegebenenfalls in Kombination mit Säurebildner verwendet werden, ein. Gasbildner sind allgemein in der Literatur bekannt, beispielhaft werden hier genannt: NH_4Cl , NaHCO_3 , Melaminphosphat, Melamin, Melamin gecoatetes Ammoniumpolyphosphat. Als Beispiele für Säurebildner seien genannt: Melaminphosphat, Aluminiumsulfat,

- 6 -

Ammoniumsulfat, Ammoniumpolysulfat, Ammoniummonophosphat und Exolit 422® (Handelsname der Firma Clariant, Deutschland).

Es können ebenfalls Hilfsstoffe in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung
5 enthalten sein, als Hilfsstoffe seien hier beispielhaft genannt: KAISO_4 , Al(OH)_3 ,
Aluminiumsulfat, Pentaerythrit, Dipentaerythrit.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung erlaubt das Ausbilden einer
keramischen Schicht mit großer Schichtdicke bei Erwärmung. Die durch die
10 erfindungsgemäße Zusammensetzung erreichte Vergrößerung der keramischen
Schichtdicke erlaubt beschichtbare Werkstoffe und Bauteile über einen längeren
Zeitraum vor unerwünschter Erwärmung zu schützen.

D.h., die dämmschichtbildende keramisierende Zusammensetzung verändert sich
15 aufgrund von Veränderungen der Umgebungsbedingungen. Im vorliegenden Fall
wird durch Erhöhung der Temperatur und bei Überschreiten einer
Grenztemperatur eine Volumenvergrößerung hervorgerufen z.B. eine voluminöse
Kohlenstoffschicht ausgebildet. Der Temperaturbereich, bei dem ein Schutz
beginnt, kann z.B. durch Kombination der einzelnen Komponenten in einem
20 Bereich von 110 °C bis 220 °C reguliert werden. Dies erlaubt die Ausbildung
einer keramischen Schicht mit hoher Festigkeit und hohe
Wärmeisoliationsvermögen mit hoher Schichtdicke. So wird der Werkstoff über
einen längeren Zeitraum vor unerwünschter Erwärmung geschützt.

25 Das Ausbilden des gewünschten Volumens der Dämmschicht bzw.
Brandschutzschicht kann durch Kohlenstoffschaumbildung oder durch
Verwendung von anderen Treibmitteln erzielt werden.

Die Erfindung richtet sich somit einerseits auf Zusammensetzungen für
30 Brandschutzmittel für Werkstoffe, die aus herkömmlichen intumeszierenden
Kohlenstoffschaumbildnern bestehen. Dabei können Keramikpulver, also

- 7 -

keramisierende Additive, zu dem herkömmlichen intumeszierenden Kohlenstoffschaumbildner zugesetzt werden, um ein erfindungsgemäße Zusammensetzung zu erhalten.

- 5 Andererseits richtet sich die vorliegende Erfindung auch auf Zusammensetzungen, die andere volumenausbildende Mittel enthalten, wie Aluminiumhydroxid. Hierbei wird eine voluminöse keramisierte Schicht erhalten. Erfindungsgemäß können also keramisierende Additive als Zusatz zu bisherigen Dämmschutzmitteln/Kohlenstoffschaumbildnern verwendet werden. Alternativ
10 erlaubt die erfindungsgemäße Zusammensetzung das Ausbilden einer Dämmschutzschicht durch Verwendung von anderen Treibmitteln.

Eine erfindungsgemäße Zusammensetzung ist z.B. (im Folgenden beziehen sich alle %-Angaben auf Gewichtsprozent, solange nicht anders angegeben).

- 15 3 bis 30 Gew.-% eines filmbildenden Bindemittels auf Basis eines Polybutadienharzes
0 bis 2 Gew.-% eines Vernetzers
20 bis 55 Gew.-% eines bei Hitzeinwirkung glasierenden/keramisierenden Zusatzes
20 4 bis 25 Gew.-% eines Treibmittels
0 bis 51 Gew.-% Dispergiermittel
0 bis 25 Gew.-% Füllstoffe
0 bis 25 Gew.-% Pigmente
0 bis 25 Gew.-% Entschäumer
25 0 bis 25 Gew.-% anorganische Salze
0 bis 25 Gew.-% Verlaufsadditive.

Eine weitere erfindungsgemäße Zusammensetzung besteht aus:

- 30 30 bis 70 Gew.-% einer lösemittelfreien Silicon-Mikoremulsion auf Silan/Siloxan-Basis, bevorzugt 40 bis 62 %, besonders bevorzugt 50 bis 56 %

- 8 -

- 3 bis 30 Gew.-% eines filmbildenden Bindemittels auf Basis eines Polybutadienharzes, bevorzugt 4 bis 20 %, besonders bevorzugt 6 bis 10 %
 0 bis 2 Gew.-% eines Vernetzers auf Basis eines Dicyanates
 20 bis 55 Gew.-% eines bei Hitzeinwirkung glasierenden/keramisierenden
 5 Zusatzes, bevorzugt 30 bis 44 %, besonders bevorzugt 35 bis 38 %
 4 bis 25 Gew.-% eines Treibmittels
 0 bis 51 Gew.-% Dispergiermittel
 0 bis 25 Gew.-% Füllstoffe
 0 bis 25 Gew.-% Pigmente
 10 0 bis 25 Gew.-% Entschäumer
 0 bis 25 Gew.-% Verlaufsadditive
 0 bis 25 Gew.-% (anorganische) Salze.

Eine weitere erfindungsgemäße Ausführungsform umfasst:

- 15 30 bis 40 Gew.-% einer Mischung verschiedener Harze auf Basis von Formaldehyd-Harnstoffharzen
 6 bis 13 Gew.-% eines bei Hitzeinwirkung glasierenden/keramisierenden Zusatzes
 10 bis 18 Gew.-% eines Ammoniumpolyphosphates
 20 5 bis 10 Gew.-% eines Treibmittels
 30 bis 40 Gew.-% eines partiellen Phosphorsäureesters
 0 bis 25 Gew.-% Pigmente
 0 bis 25 Gew.-% Entschäumer
 0 bis 25 Gew.-% Verlaufsadditive
 25 0 bis 10 Gew.-% weiterer, üblicher Additive.

Der bei Hitzeinwirkung glasierende/keramisierende Zusatz ist dabei einer, der 12 bis 88 % Dinatriumtetraborat, 12 bis 88 % B_2O_3 und/oder 12 bis 88 % SiO_2 umfasst.

- 9 -

Der Zusatz kann weiterhin weitere Glas- bzw. Keramikbildner enthalten, wie Na_2CO_3 , KAlSO_4 , Ammoniumpentaborat, CaO , SiC .

Wenn keramisierende Additive zu herkömmlichen intumeszierenden Kohlenstoffschaumbildnern als Zusatz zugefügt wird, ist die Zusammensetzung dieses Zusatzes in einer bevorzugten Ausführungsform:

25 bis 40 % Ammoniumpolyphosphat

20 bis 26 % Melamin

5 bis 15 % SiO_2 und

10 5 bis 35 % Dinatriumtetraborat.

In einer anderen Ausführungsform ist der Zusatz:

12 bis 88 Gew.-% Dinatriumtetraborat und

12 bis 88 Gew.-% B_2O_3

15

Ein bevorzugter Zusatz ist dabei:

25 bis 40 % Ammoniumpolyphosphat

20 bis 26 % Melamin

5 bis 15 % SiO_2

20 5 bis 35 % Dinatriumtetraborat

0 bis 5 % CaO

0 bis 25 % Pentaerythritol

5 bis 25 % B_2O_3 und

0 bis 10 % SiC .

25

Eine andere bevorzugte Ausführungsform ist:

12 bis 55 % Dinatriumtetraborat

12 bis 55 % B_2O_3

0 bis 30 % Melamin

30 0 bis 50 % Ammoniumpolyphosphat

0 bis 15 % SiO_2

- 10 -

0 bis 15 % CaO

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform ist:

10,0 % Dinatriumtetraborat

5 10,0 % B₂O₃

5,3 % SiO₂

2,7 % CaO

2,7 % SiC

30,0 % Exolit 422

10 20,0 % Melamin

19,3 % Pentaerythritol.

In den oben genannten bevorzugten Ausführungsformen kann, wenn vorhanden, Pentaerythritol durch Dipentaerythritol ersetzt sein. Gleiches gilt für Ammoniumpolyphosphat, dieses kann durch Ammoniummonophosphat ersetzt sein.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform umfasst Anstriche auf Formaldehyd-Melaminharz-Basis, wie z.B. eine folgende bevorzugte Ausführungsform:

20 20-30 Gew.-% Formaldehyd-Melaminharz

30-50 Gew.-% partieller Phosphorsäureester

0-1 Gew.-% Entschäumer

0-20 Gew.-% Borate

0-20 Gew.-% Silikate

25 0-20 Gew.-% Silikonkautschuk

0-2 Gew.-% SiC

0-10 Gew.-% SiO₂

0-5 Gew.-% weitere Additive

30 Eine weitere Möglichkeit ist eine Beschichtung auf Silikonkautschukbasis, wie eine Zusammensetzung, die unter anderem folgende Bestandteile enthält:

- 11 -

40-80 Gew.-% Silikonkautschuk

0-40 Gew.-% Phosphorsäureester

0-40 Gew.-% Borate

- 5 Als Beschichtungen für den Außenbereich sind Beschichtungen auf MDI-Basis vorstellbar, wie Beschichtungen mit folgender Zusammensetzung:

20-40 Gew.-% Präpolymer auf MDI-Basis

10-20 Gew.-% Wasserglas

10-40 Gew.-% Borate

- 10 0-15 Gew.-% Phenolharz

0-1 Gew.-% SiC

0-10 Gew.-% SiO₂

0-0,5 Gew.-% TiO₂

0-20 Gew.-% Cokatalysatoren, Verdünner, Weichmacher

- 15 Obige Zusammensetzung kann als Zusatz zu herkömmlichen Beschichtungszusammensetzungen für den Außenbereich zugegeben werden.

Schließlich können die keramisierenden Additive und Volumenbildner auch zu herkömmlichen strahlungshärtbaren Lacksystemen zugegeben werden.

- 20 Beispielhaft sei hier ein strahlungshärtbares Lacksystem, das mit UV-Strahlung ausgehärtet werden kann, genannt:

20 bis 65 Gew.-% Ebecryl 284

10 bis 30 Gew.-% Ebecryl 1039

5 bis 30 Gew.-% Ebecryl 8804

- 25 4 bis 20 Gew.-% Ebecryl 1259

0,1 bis 0,5 Gew.-% Tego Wet KL 245

1 bis 6 Gew.-% Photoinitiator

0 bis 10 Gew.-% weiterer, üblicher Additive

- 12 -

Zu der oben genannten strahlungshärtbaren Lackzusammensetzung können die vorgenannten Zusätze zum Beispiel mit einem Anteil von 30 bis 55 Gew.-%, bezogen auf den Anteil des UV-Lacks zugefügt werden.

- 5 Als Dispergiermittel, Pigment, Entschäumer, Verlaufsadditive wurden solche verwendet, wie sie üblicherweise für Anstriche, Lacke und Brandschutzmittel verwendet werden.

10 Bevorzugt werden die Bestandteile des keramisierenden Additivs vor Dispersion in den weiteren Bestandteilen des Brandschutzmittels fein vermahlen, z.B. werden die Bestandteile vor Dispersion 0 bis 3 Tage in einer Kugelmühle unter Feuchtigkeitsausschluss gemahlen. Anschließend erfolgt ein Eindispergieren der Pulvermischung in die weiteren Bestandteile des Brandschutzmittels. Die bevorzugte Ausführungsform des Brandschutzmittels enthält somit
15 keramisierende Additive in Pulverform.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegen dabei die einzelnen Bestandteile und insbesondere die Bestandteile der Säure- und/oder Gasbildner in nanoverkapselter Form vor, z.B. können die einzelnen Bestandteile dabei als
20 Salze mit Korngrößen von 1 bis 50 μm , die mit Nanopartikeln beschichtet sind, vorliegen. Die Beschichtung oder Einhüllung erfolgt dabei mit z.B. Carnaubawachs oder SiO_2 gemäß bekannten Verfahren. Das Verfahren schließt zum Beispiel ein physikalisches Verfahren ein. Bevorzugt liegen dabei die Gas- und/oder Säurebildner in mit Nanopartikeln umhüllter oder eingekapselter Form
25 vor. Insbesondere kann Ammoniumchlorid mit Carnaubawachs, Ammoniumchlorid mit SiO_2 , Dibortrioxid mit Carnaubawachs, Dibortrioxid mit SiO_2 , Natriumhydrogencarbonat mit Carnaubawachs, Natriumhydrogencarbonat mit SiO_2 , Ammoniumsulfat mit Carnaubawachs, Ammoniumsulfat mit SiO_2 , Kaliumaluminiumsulfat $\times 18\text{H}_2\text{O}$ mit Carnaubawachs, Kaliumaluminiumsulfat \times
30 $18\text{H}_2\text{O}$ mit SiO_2 , Calciumoxid mit Carnaubawachs, Calciumoxid mit SiO_2 beschichtet sein. Dies erlaubt u.a., dass die beschichteten Stoffe gegenüber

Wasser und pH unempfindlicher sind. Dadurch können z.B. keine Vorreaktionen bei Lagerung der Zusammensetzung auftreten.

Ein weiterer wesentlicher Vorteil der Verkapselung oder Einhüllung von insbesondere den Gas- und/oder Säurebildnern ist es, dass diese Stoffe mit weiteren Komponenten in einer Zusammensetzung kombiniert werden können, deren Kombination aus Unverträglichkeitsgründen sonst nicht möglich wäre. Beispielhaft sei hier die Verwendung von säureempfindlichen Komponenten in sauren Harzen genannt.

Außerdem erlaubt die Verkapselung oder Einhüllung der Bestandteile der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, dass bestimmte Bestandteile der Zusammensetzungen zu genau bestimmten Zeitpunkten miteinander reagieren können. Im vorliegenden Fall erlaubt z.B. die Verwendung der Verkapselung oder Einhüllung der Gas- und/oder Säurebildner die Regulation der Umsetzung dieser Verbindungen. Bei Brandschutzmitteln ist insbesondere eine Temperatursteuerung gefordert. Eine Verkapselung mit z.B. Carnaubawachs, das ab etwa 72 °C anfängt zu schmelzen, ermöglicht es, dass die Gas- und/oder Säurebildner erst ab ca. 100 °C reagieren und somit die Ausbildung der voluminösen Schutzschicht beginnen kann. Bevorzugt liegt der regulierbare Temperaturbereich, in dem ein Schutz aufgebaut wird, im Bereich von 110 °C bis 220 °C. Dieses oben dargestellte System erlaubt somit die Entwicklung von intelligenten Beschichtungssystemen und Stoffkombinationen in Zusammensetzungen, die aufgrund von Unverträglichkeiten der einzelnen Komponenten sonst nicht möglich wären.

In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform liegen die festen Bestandteile in der Zusammensetzung als Nanopartikel mit einer durchschnittlichen Korngröße von 1 bis 150 nm, bevorzugt 4 bis 120 nm vor. Die Verwendung dieser Nanopartikel erlaubt die Herstellung transparenter Dispersions-Beschichtungen, wie transparente Lacke.

Die erfindungsgemäßen Brandschutzmittel zeichnen sich z.B. dadurch aus, dass die Oberflächentemperatur des Substrats nach einem Zeitraum von 180 Minuten Brandbelastung nach Einheitstemperatur unter 300 °C liegt. Weiterhin ist die Anstrichschicht nach prEN 927-6 klimatisch beständig. Die Dehnbarkeit des Anstrichs weist z.B. dabei einen Wert von 60 % oder größer auf.

Die keramischen Additive und/oder Volumenbildner können auch in andere Werkstoffe eingearbeitet werden. Diese weiteren Werkstoffe schließen Polymere, Kabelummantelungen usw. ein. Die Einarbeitung in andere Werkstoffe, wie z.B. Holzwerkstoffe, extrudierte Werkstoffe, Wood-Plastic-Composite, CFK und Beton ist ebenfalls möglich. Das Einarbeiten von keramischen Additiven und/oder Volumenbildnern in z.B. Kabelummantelungen erlaubt die Bereitstellung von erhöhten Dämmschutzschichten bei Kabeln, bei denen ein solcher Brandschutz bisher nicht möglich ist.

Die vorliegende Erfindung beruht dabei auf dem Erkenntnis, dass die Ausbildung von voluminösen keramischen Schichten, die gegebenenfalls ein Hybridsystem aus Kohlenstoffschaum und keramischer Schicht darstellen, einen verbesserten Schutz von Werkstoffen vor unerwünschter Erwärmung erlaubt.

Ab einer definierten erhöhten Temperatur von z.B. 100 °C, z.B. ein durch Variation der einzelnen Komponenten einstellbarer Bereich von 110 °C bis 220 °C, erweicht das Bindemittel und Gase werden abgespalten. Aufgrund der Gasbildungsreaktion wird das erweichte Bindemittel aufgeschäumt und ab einer weiter erhöhten Temperatur von z.B. 200 °C bildet sich zunächst eine glasartige Keramik, die mit weiter steigender Temperatur zu einer echten Keramik ausgebildet wird. Bei einem System mit Kohlenstoffschicht bildet sich bei thermischer Belastung zunächst eine Kohlenstoffschicht aus, die bei weiter erhöhten Temperaturen von z.B. 350 °C eine glasartige Keramik ausbilden, diese glasartige Keramik erhöht die physische Belastbarkeit des Kohlenstoffschaums

- 15 -

wesentlich. Der Reaktionsablauf lässt sich also wie folgt beschreiben. Mit steigender Temperatur wird zunächst eine Säure freigesetzt. Die Säure reagiert mit dem Kohlenstoffbildner. Parallel dazu setzt die Gasbildungsreaktion ein, die zu einer Volumenvergrößerung führt. Dabei werden auch die keramischen Additive über die gesamte volumenvergrößerte Schicht verteilt. Bei weiter erhöhter Temperatur bildet sich zuerst eine glasartige Keramik, die sich bei noch höheren Temperaturen zu einer echten Keramik ausbildet. Ein wichtiger Punkt ist dabei, dass die Reaktionen mit dem Erweichen der Bindemittelmatrix zusammenfallen. Der ausgebildete Schutz kann sich dadurch auszeichnen, dass über den gesamten Bereich die keramisierenden Additive eine echte Keramik ausbilden.

Mit der erfindungsgemäßen Verwendung des Brandschutzanstriches sind schlankere Konstruktionen möglich. Beispielsweise wird für eine unbeschichtete, tragende Stütze aus Fichtenholz eine Abmessung von 14/14 benötigt, sofern der Brandschutz eine F30 Ausführung nötig macht und aufgrund der Statik eine Abmessung von 12/12 erforderlich ist. Wird hingegen die Stütze mit dem Brandschutzanstrich versehen, ist eine Dimensionierung von 12/12 möglich.

Besonders vorteilhaft ist der hier beschriebene Brandschutzanstrich bei der Erfüllung von Brandschutzanforderungen im Baubestand. Zum Beispiel haben viele mehrgeschossige Gebäude, die Anfang des 20. Jhd. erstellt wurden, eine Holztreppe. Üblicherweise sind die Wohnungseingangstüren ebenfalls in Holz ausgeführt. Derartige Konstruktionen erfüllen keineswegs die modernen Brandschutzanforderungen; allerdings besteht Bestandschutz. Sobald der Bestandschutz aufgehoben wird, z.B. aufgrund größerer Renovierungen oder Umbauten, sind massive Umbauten des Treppenhauses erforderlich. Dabei sind bisher zwei Lösungen möglich. Entweder die Holztreppe wird komplett ausgetauscht oder im Rahmen eines Brandschutzkonzeptes wird als Kompensationsmaßnahme der Einbau einer Vollsprinkelung des Treppenhauses vorgenommen. Bei der zweiten Lösung wird in der Regel eine rückseitige

Beplankung der Treppenkonstruktion mit Brandschutzplatten erforderlich sein. Beide Lösungen stellen einen massiven Eingriff in die Bausubstanz dar, die den Charakter eines Gebäudes verändern. Hinzu kommt, dass beide Lösungen mit erheblichen Kosten verbunden sind. Mit der erfindungsgemäßen Verwendung der Brandschutzbeschichtung lässt sich ein Holztreppenhaus ohne massiven Eingriff in die Bausubstanz und unter Wahrung des baulichen Charakters brandschutztechnisch ertüchtigen. Diese Lösung ist, im Vergleich zu den bisher verfügbaren, deutlich kostengünstiger und schneller umzusetzen. Ähnliches gilt für Dachstühle aus Holz oder für andere hölzerne Konstruktionen in bestehenden Gebäuden.

Der geringe Eingriff in die Bausubstanz prädestiniert die beschriebene Erfindung geradezu, den Brandschutz bei historischen Bauwerken und Kulturgütern zukünftig sicherzustellen. Insbesondere im Denkmalschutz besteht nämlich ein sehr starkes Spannungsfeld zwischen den Erfordernissen des Brandschutzes und den Ansprüchen des Denkmalschutzes. Die Verwendung von Brandmelde- und Sprinkleranlagen steht nicht nur unter dem Aspekt des baulichen Eingriffs unter Kritik. Der Einbau einer Sprinkleranlage birgt grundsätzlich die Gefahr eines Wasserschadens, der unter Umständen mehr Kulturgüter vernichten kann als ein Schadensfeuer.

Mit der Verabschiedung der neuen Musterbauordnung wird es künftig möglich sein, mehrgeschossige Holzgebäude mit bis zu fünf Vollgeschossen zu errichten. Die dort geforderte brandschutztechnisch wirksame Beschichtung, welche die Konstruktion über 60 Minuten vor der Entzündung schützen soll, lässt sich nach dem Stand der Technik nur durch eine Beplankung mit Gipskarton und Gipsfaserplatten herstellen. Diese Lösung erfordert einen hohen Erstellungsaufwand und ist problematisch, sofern im Gebäude mit Setzungen zu rechnen ist. Hinzu kommt, dass die Beplankung die Ästhetik des Werkstoffes Holz und der Holzkonstruktion verbirgt. Die erfindungsgemäße Verwendung des Anstriches erlaubt hingegen eine einfachere Konstruktion und hat keine Probleme

mit Bauwerksetzungen. Eine transparente Ausführung des Anstriches schränkt die Ästhetik der Holzkonstruktion kaum ein.

Ausführungsbeispiel 1

5

Aus Industriespanplatten der Qualität V100 mit einer Dichte von 400 kg/m² und einer Dicke von 1 cm wurden Probekörper mit den Abmessungen 90 x 230 cm hergestellt.

- 10 Zur Charakterisierung der Brandeigenschaften wurde ein modifizierter Test nach DIN 4102 für Werkstoffe der Brandschutzklasse B 2 angewendet. Im Unterschied zu der festgelegten Beflammungszeit von 15 s wurde die Beflammung 10 Minuten durchgeführt. Nach 10 Minuten wurde die Pyrolysetiefe im Querschnitt mit Hilfe eines Mikroskops und der Masseverlust der Proben mit
- 15 Hilfe einer Waage bestimmt. Die Pyrolyse war nach 10 Minuten im Bereich der Flammeneinwirkung über den gesamten Probenquerschnitt fortgeschritten. Der Masseverlust lag im Mittel bei 6 %.

Ausführungsbeispiel 2

20

Eine wie im Beispiel 1 hergestellte Probe wurde mit dem Brandschutzanstrich versehen. Die Trockenschichtdicke des Anstrichs lag bei ca. 1 mm. Der Anstrich bestand aus

- 25 6,2 Gew.-% R45HT als Polybutadienharz
55,9 Gew.-% eines Silicon-Mikroemulsions-Konzentrat (Wacker SMK 2100)
13,7 Gew.-% Borax
9,9 Gew.-% B₂O₃
4,2 Gew.-% SiO₂
- 30 2,5 Gew.-% NH₄Cl
3,9 Gew.-% NaHCO₃

1,5 Gew.-% KAlSO_4

1,5 Gew.-% Ammoniumpentaborat

0,6 Gew.-% Isophorondiisocyanat

0,1 Gew.-% Dibutylzinnlaurat

5

Nach 10 Minuten Beflammung wurde die Pyrolysetiefe im Querschnitt und der Masseverlust der Proben, wie in Beispiel 1 beschrieben, bestimmt. Der Massenverlust lag unter 1 %, eine Pyrolyse des Holzanteils des Probekörpers ist nicht erfolgt.

10

Ausführungsbeispiel 3

Aus Industriespanplatten der Qualität wie in Beispiel 1 wurden Probekörper mit den Abmessungen 100 x 200 cm für Brandschachtuntersuchungen nach DIN 4102-4 hergestellt. Gemäß der DIN wurden die Untersuchungen nach 2 Minuten abgebrochen, da das Grenzkriterium der Rauchgastemperatur überschritten wurde. Vergleichsweise wurde in einem weiteren Versuch das Abbruchkriterium ignoriert. Die Spanplattenproben brannten unter starker Rauch- und Hitzeentwicklung innerhalb von 7 Minuten vollständig ab. Im Rauchgas wurden Temperaturen von bis zu 800 °C gemessen.

20

Ausführungsbeispiel 4

Probekörper wie in Beispiel 3 wurden zusätzlich mit dem Brandschutzanstrich versehen. Die Trockenschichtdicke des Anstrichs wurde zu 1 mm bestimmt. Innerhalb der 10 Minuten Versuchsdauer kam es zu keinem Brand und zu keiner Flammenausbildung an der Oberfläche. Eine Untersuchung der Spanplatte nach dem Versuch zeigte, dass eine Pyrolyse der Spanplatte nicht stattgefunden hatte.

30

Ausführungsbeispiel 5

Aus einem handelsüblichen Kabel des Typs NHXMH-J 3x2,5 wurden Probekörper mit einer Länge von 1 m hergestellt. Diese Probekörper wurden mit einer Variation des Brandschutzanstrichs beschichtet:

- 5 13,2 Gew.-% Beetle Resin BIP PT338
- 4,0 Gew.-% Beetle Resin BIP PT970
- 6,6 Gew.-% Madurit 320
- 2,0 Gew.-% Antiblaze VA490
- 20,0 Gew.-% Bakelite PF 7086DL
- 10 14,8 Gew.-% Ammoniumpolyphosphat (Exolite APP422)
- 13,9 Gew.-% Al(OH)_3
- 2,8 Gew.-% TiO_2
- 3,7 Gew.-% Melamin
- 4,6 Gew.-% Ammoniumpentaborat
- 15 27,8 Gew.-% Partieller Phosphorsäureester (Budit 380)
- 4,6 Gew.-% Destilliertes Wasser

Die Trockenschichtdicke des Anstrichs wurde auf 0,5 mm eingestellt. Die beschichteten Proben wurden nach DIN VDE 0250-215 (VDE 0250 Teil

20 215):2002-04 auf ihr Brandverhalten untersucht. Dabei wurde keine Flammenausbreitung an der Oberfläche festgestellt. Im Bereich der Flammeneinwirkung wurde unter dem Brandschutzanstrich keine Pyrolyse der Kabelisolation festgestellt.

Patentansprüche:

1. Zusammensetzung für ein Brandschutzmittel für Werkstoffe, dadurch gekennzeichnet, dass als Inhaltsstoffe keramisierende Additive und Volumenbildner enthalten sind.
2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als keramisierende Additive mindestens zwei der Verbindungen Dinatriumtetraborat, Ammoniumpentaborat, TiO_2 , B_2O_3 und SiO_2 , insbesondere Dinatriumtetraborat und Ammoniumpentaborat enthalten sind.
3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Volumenbildner Gasbildner gegebenenfalls in Kombination mit Säurebildner enthalten sind.
4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 3, wobei der Gasbildner ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus NH_4Cl , NaHCO_3 , Melaminphosphat und Melamin.
5. Zusammensetzung gemäß Anspruch 3 oder 4, wobei der Säurebildner ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Melaminphosphat, Aluminiumsulfat, Ammoniumpolyphosphat, Ammoniummonophosphat, Melamin gecoatetes Ammoniumpolyphosphat.
6. Zusammensetzung gemäß einem der vorherigen Ansprüche, die als weitere Hilfsstoffe KAlSO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Aluminiumsulfat, Pentaerythrit, Dipentaerythrit oder Tripentaerythrit enthält.
7. Zusammensetzung gemäß einem der vorherigen Ansprüche, wobei diese ein Anstrich auf Polybutadienharzbasis, Melamin/Formaldehyd-Basis und/oder strahlungshärtbare Lackbasis ist.

8. Zusammensetzung gemäß einem der vorherigen Ansprüche, weiterhin
enthaltend Dispergiermittel, Füllstoffe, Pigmente, Entschäumer, anorganische
Salze, Verlaufsadditive, Vernetzer und/oder Silikonmikroemulsion auf
5 Silan/Siloxanbasis.
9. Zusammensetzung gemäß einem der vorherigen Ansprüche, wobei die
Zusammensetzung als Zusatz zu Kohlenstoffschaumbildnern zugegeben wird.
- 10 10. Zusammensetzung gemäß einem der vorherigen Ansprüche, wobei die
Zusammensetzung in flüssiger Form vorliegt.
11. Zusammensetzung gemäß einem der vorherigen Ansprüche, wobei
zumindestens die keramisierenden Additive und die Volumenbildner in mit
15 Nanopartikeln beschichteter Form vorliegen.
12. Zusammensetzung gemäß einem der vorherigen Ansprüche, wobei Salze
der keramisierenden Additive und der Volumenbildner eine Korngröße von 1
bis 50 µm aufzeigen.
- 20 13. Verfahren zur Behandlung von Werkstoffen für den Brandschutz,
umfassend das Aufbringen einer Zusammensetzung gemäß einem der
Ansprüche 1 bis 12.
- 25 14. Verfahren gemäß Anspruch 13, wobei es sich um Holz, Stahl, Beton oder
Kunststoff handelt.
15. Verfahren zur Herstellung eines Brandschutzmittels, dadurch
gekennzeichnet, dass keramisierende Additive zu einem volumenausbildbaren
30 Brandschutzmittel zugegeben werden.

- 22 -

16. Verfahren gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die keramisierenden Additive vor Eindispersieren in das Brandschutzmittel miteinander vermahlen werden.
- 5 17. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Vermahlen in einer Kugelmühle unter Feuchtigkeitsausschluss für 0 bis 3 Tage erfolgt.
- 10 18. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die keramisierenden Additive und die Volumenbildner als mit Nanopartikeln beschichtete Salze vorliegen.
19. Verwendung einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12 als Brandschutz für Holz, Stahl, Beton, Kunststoff.
- 15 20. Verwendung von keramisierenden Additiven und/oder Volumenbildnern, wie in einem der vorherigen Ansprüche definiert als Stoffbeimischung in Polymeren, wie Kabelummantelungen.
- 20 21. Verwendung von keramisierenden Additiven und/oder Volumenbildnern zur Herstellung transparenter Beschichtungen, wobei diese Additive und/oder Volumenbildner mit Korngrößen von 1 bis 150 nm als Nanopartikel vorliegen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE2004/002191

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09D185/04 C08K3/00.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C09D C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 251 961 B1 (PIRIG WOLF-DIETER ET AL) 26 June 2001 (2001-06-26) cited in the application claim 1; examples	1-21
X	EP 0 878 520 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER; FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZU) 18 November 1998 (1998-11-18) cited in the application claim 1	1-21
X	US 6 620 349 B1 (LOPEZ RICHARD A) 16 September 2003 (2003-09-16) column 6, line 63 - column 7, line 15; claims	1-21

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 February 2005

Date of mailing of the international search report

01/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

West, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE2004/002191

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6251961	B1	26-06-2001	DE 19909387 A1	07-09-2000
			AU 3804200 A	21-09-2000
			BR 0008728 A	26-12-2001
			CA 2364509 A1	08-09-2000
			WO 0052104 A1	08-09-2000
			EP 1165706 A1	02-01-2002
			JP 2002538261 A	12-11-2002
			TW 499469 B	21-08-2002
EP 0878520	A	18-11-1998	DE 59807355 D1	10-04-2003
			EP 0878520 A2	18-11-1998
US 6620349	B1	16-09-2003	AU 8047501 A	30-01-2002
			EP 1409213 A2	21-04-2004
			WO 0206021 A2	24-01-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/002191

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09D185/04 C08K3/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 251 961 B1 (PIRIG WOLF-DIETER ET AL) 26. Juni 2001 (2001-06-26) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiele	1-21
X	EP 0 878 520 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER; FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZU) 18. November 1998 (1998-11-18) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1-21
X	US 6 620 349 B1 (LOPEZ RICHARD A) 16. September 2003 (2003-09-16) Spalte 6, Zeile 63 - Spalte 7, Zeile 15; Ansprüche	1-21

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Februar 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01/03/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

West, N

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2004/002191

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 6251961	B1	26-06-2001	DE	19909387 A1	07-09-2000
			AU	3804200 A	21-09-2000
			BR	0008728 A	26-12-2001
			CA	2364509 A1	08-09-2000
			WO	0052104 A1	08-09-2000
			EP	1165706 A1	02-01-2002
			JP	2002538261 A	12-11-2002
			TW	499469 B	21-08-2002
EP 0878520	A	18-11-1998	DE	59807355 D1	10-04-2003
			EP	0878520 A2	18-11-1998
US 6620349	B1	16-09-2003	AU	8047501 A	30-01-2002
			EP	1409213 A2	21-04-2004
			WO	0206021 A2	24-01-2002